

Al-Ni 系ナノ多層材の極微量金属間化合物
および界面ミキシング層の精密結晶構造解析
Accurate Crystal Structure Analysis of Ni-Al Intermetallic Compounds
and Mixing Layer of Al/Ni Multilayer Material

三宅 修吾^a, 山本 梨乃^a, 金築 俊介^b, 生津 貴大^b, 大坂 恵一^c, 小金澤 智之^c
Shugo Miyake^a, Rino Yamamoto^a, Shunsuke Kanetsuki^b, Takahiro Namazu^b, Keiichi Oosaka^c,
Tomoyuki Koganezawa^c

^a神戸市立工業高等専門学校, ^b愛知工業大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aKobe City College of Technology, ^bAichi Institute of Technology, ^cJASRI

圧延粉砕法で作製した Al/Ni 多層粉末材の自己伝播発熱反応前後における精密結晶構造解析を行った。圧延回数および圧延ロールギャップ条件の異なる Al/Ni 多層粉末試料について発熱反応前後の粉末試料を準備し、内径 0.7 mm のキャピラリー管に充填したものを一次元検出器を用いて X 線回折測定を行った。結果、圧延回数 20 回と 40 回での圧延時における化合物形成は認められなかったが、20 回圧延材では発熱反応後に微量・多相の Al-Ni 系金属間化合物が認められた。

キーワード： Al-Ni 金属間化合物、自己伝播発熱反応、Al/Ni 多層粉末材、精密結晶構造解析

背景と研究目的：

金属間化合物の形成時に自己伝播発熱反応と呼ばれる瞬間的な発熱反応を示す Al/Ni 多層材は、電気スパークのような微小エネルギーで 1000 J/g 以上の熱量を放出する事が可能である。この特徴に着目したナノ多層膜[1]や多層粉末材[2]の開発が行われており、MEMS 封止技術や配線用金属箔の接合など局所加熱源としての応用技術が期待されている[3]。我々はこれまでに圧延粉砕法[2]で作製した Al/Ni 多層粉末材の発熱反応中の動的結晶構造解析を目的として、BL46XU にて電気スパークによる発熱反応が可能な実験系の構築と、PILATUS300K を用いた高時分割 X 線回折法による動的結晶構造解析を行った(課題番号 2017B1812, 2018A1775)。実験の結果、PILATUS300K の最高フレームレートである 2 msec (露光 1 msec + 取り込み 1 msec) で発熱反応を捉えると同時に、結晶構造の動的変化を定性的に把握することに成功した[4][5]。しかしながら 1 msec の露光時間で得られる回折強度は 100 万 cps に対して 1000 cps となり、さらに含有量の少ない相に由来する回折線を十分な強度で得ることは元々困難であり、加えて PILATUS300K の画素数とカメラ長の関係で制約される角度分解能では、微量な金属間化合物について十分な議論ができるデータを得ることは出来ていなかった。そこで本課題では、これまで BL46XU で測定してきたデータの解析と考察を発展させるための基本的な情報の取得を目的として、BL19B2 を用いた高精度粉末 X 線回折を行った。

実験：

試料は圧延粉砕法で作製した Al/Ni 多層粉末材(粒径 75~250 μm)とした。圧延粉砕法に用いた初期 Al/Ni 箔の原子比 Al:Ni=1:1 については、圧延条件 20 と 40 回の 2 水準、ロールギャップ (R/G: 圧延機の設定値) は、20 回圧延時に 2.8 mm、40 回圧延時に 2.3 mm とした。またその他の原子比で作製した試料 (Al:Ni=3:1, 1:3, 3:2, 3:5) については、現在、シミュレーションを併用した解析中のため本稿では割愛した。

X 線回折測定は BL19B2 の第一実験ハッチに設置されている多目的ハイスループット回折計を用いた。挿入光源は透過能と検出効率を考慮し、25 keV (0.49592 Å) の X 線が最大になるように

セットして、下流側に設置されているミラーで高調波の除去と集光を行ったものを用いた。また実験ハッチ上流に設置している4象限スリットで、試料に入射するX線を縦0.3 mm×横3.0 mmに成形し、図1に示すように平均的情報を得るためにキャピラリー管の長手方向に広くX線を透過法配置で照射した。2 θ 測定域はNiとAlの111反射200反射、および生成が予想されるAlNi合金からの110反射111反射が観測される2 θ =2-80°を網羅する条件で実施した。

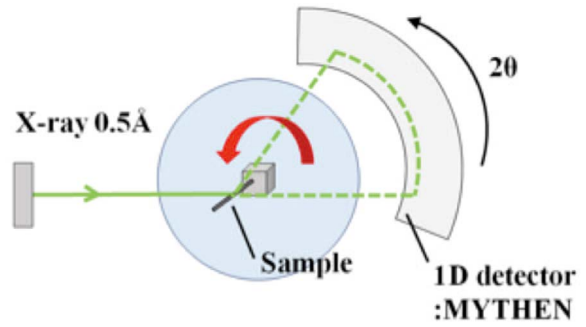


図 1. BL19B2 X線回折測定系の概要

結果および考察：

図2に反応前のX線プロファイルを示す。20回と40回圧延材において、回折角度および回折強度に大きな相違は認められないことから、これらの圧延条件下においてメカニカルアロイの様な現象は起こっておらず、Al/Ni界面に顕著なミキシング層は生成していないことが示唆されていると考えられる。

図3に反応後に形成された金属間化合物のX線プロファイルを示す。40回圧延材 R/G=2.3 mmではNiAlに由来する回折線のみが確認された。一方、20回圧延材 R/G=2.8 mmでは、NiAl以外にNi₂Al₃、Ni₅Al₃、NiAl₃などの多相のAl-Ni系金属間化合物に由来する回折線が明瞭に認められた。本実験の結果とこれまでにBL46XUで得られた結果から、圧延回数の増加とロールギャップの狭小化に伴いAl/Ni多層構造の薄層・多層化が促進されることで、生成エンタルピーが最大となるNiAlが形成されやすくなったことが、精密X線回折測定で裏付けられた。すなわちこれまでの実験で用いた圧延条件下においては、圧延時に形成されるミキシング層の影響はほとんどなく、むしろAl/Niの多層構造のみで反応性や最高到達温度が制御可能であることが示唆されたと考えられる。

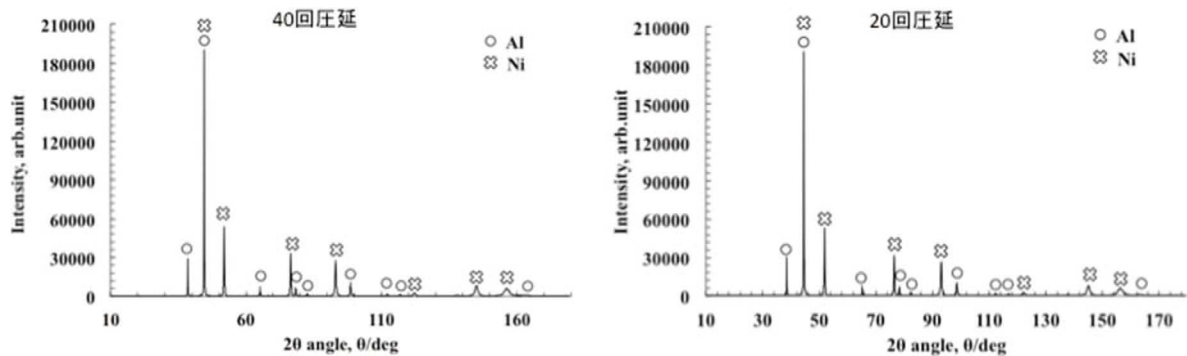


図 2. 反応前のAl/Ni多層粉末材のX線プロファイル

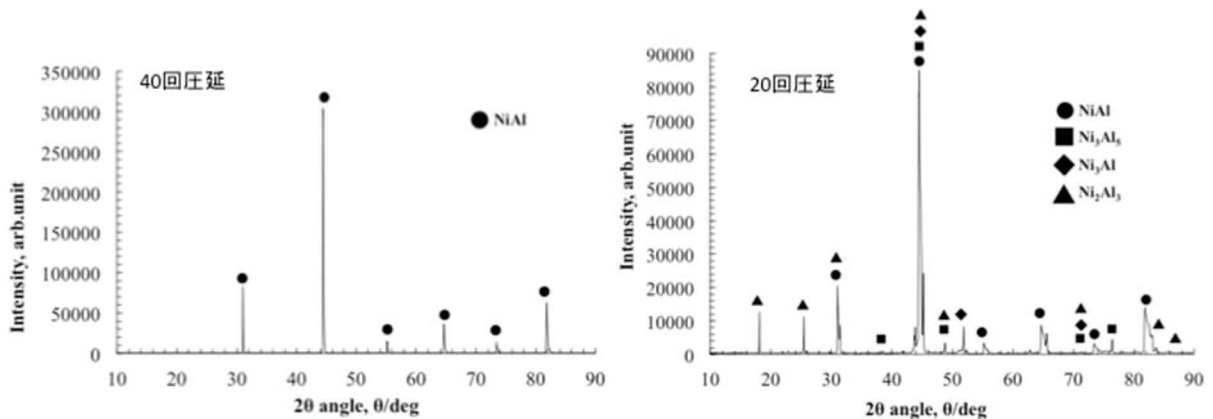


図 3. 反応後に形成されたAl-Ni金属間化合物のX線プロファイル

今後の課題：

今後は BL46XU での高時分割 X 線回折測定のパ/B 向上のための測定系の改善と、BL19B2 で得られた測定結果の精密結晶構造解析を進めるとともに、瞬間発熱反応の瞬間的な原子拡散挙動を捉えられる測定方法について模索する予定である。

参考文献：

- [1] T. Namazu, et al., *Proc. 19th IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, 286 (2006).
- [2] N. Kametani, et al., *J. Appl. Phys.*, **56**, 06GN07 (2017).
- [3] T. Izumi, et al., *J. Appl. Phys.*, **57**, 06HJ10 (2018).
- [4] 三宅修吾、平成 29 年度 重点産業利用課題報告書 (2018), pp. 143, 2017B1812.
- [5] 三宅修吾、平成 30 年度 重点産業利用課題報告書 (2019), pp. 145, 2018A1775.